

SILOLE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT CONTAINING THE SAME

Publication number: WO0002886
Publication date: 2000-01-20
Inventor: UCHIDA MANABU (JP); KOIKE TOSHIHIRO (JP);
IZUMIZAWA TAKENORI (JP); FURUKAWA KENJI (JP)
Applicant: CHISSO CORP (JP); UCHIDA MANABU (JP); KOIKE
TOSHIHIRO (JP); IZUMIZAWA TAKENORI (JP);
FURUKAWA KENJI (JP)
Classification:
- international: C07F7/08; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50;
C07F7/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-
7): C07F7/08; C09K11/06
- european: H01L51/50E; C07F7/08C4B; C07F7/08C6B6;
C09K11/06; H01L51/00M16
Application number: WO1999JP03671 19990707
Priority number(s): JP19980210388 19980709

Also published as:



EP1113017 (A)
US6376694 (B)
EP1113017 (B)

Cited documents:



WO9617035
JP9194487

Report a data error he

Abstract of WO0002886

A specific silole derivative, e.g., one represented by general formula (1), is incorporated into an organic electroluminescent element. Thus, the element can have a high efficiency and a long life. In formula (1), R1 and R2 each independently represents optionally substituted alkyl, silyl, aryl, heterocycle, or alkenyl and may be bonded to each other at the ends; Ar1 and Ar2 each independently represents optionally substituted aryl or heterocycle; and R3 to R10 each independently represents optionally substituted alkyl, aryl, or heterocycle and may be bonded to each other at the ends.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11)国際公開番号

W O 0 0 / 0 2 8 8 6

発行日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(43)国際公開日 平成12年1月20日(2000.1.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 7 F 7/08

C 0 7 F 7/08

R

C 0 9 K 11/06

6 6 0

C 0 9 K 11/06

6 6 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

出願番号 特願2000-559116(P2000-559116)
 (21)国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 3 6 7 1
 (22)国際出願日 平成11年7月7日(1999.7.7)
 (31)優先権主張番号 特願平10-210388
 (32)優先日 平成10年7月9日(1998.7.9)
 (33)優先権主張国 日本 (J P)
 (81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, K R, U S

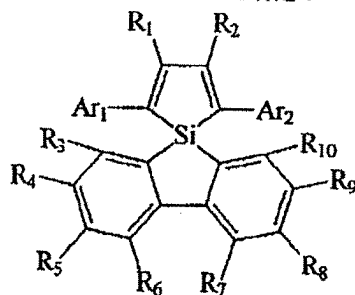
(71)出願人 チッソ株式会社
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
 (72)発明者 内田 学
 日本国神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号
 (72)発明者 小池 俊弘
 日本国神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号
 (72)発明者 泉澤 勇昇
 日本国神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号
 (72)発明者 古川 顕治
 日本国神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号

(54)【発明の名称】 シロール誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

有機電界発光素子に、一般式(1)など表される特定の*

*シロール誘導体を、含有させる。これにより、高効率で長寿命な有機電解発光素子を得る。



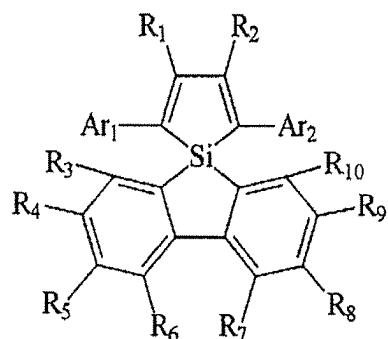
〔式(1)中、R₁とR₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、またはアルケニル基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、Ar₁とAr₂は、それぞれ独立

(1)

に、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基を示し、R₃～R₁₀は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合していてもよい。〕

【特許請求の範囲】

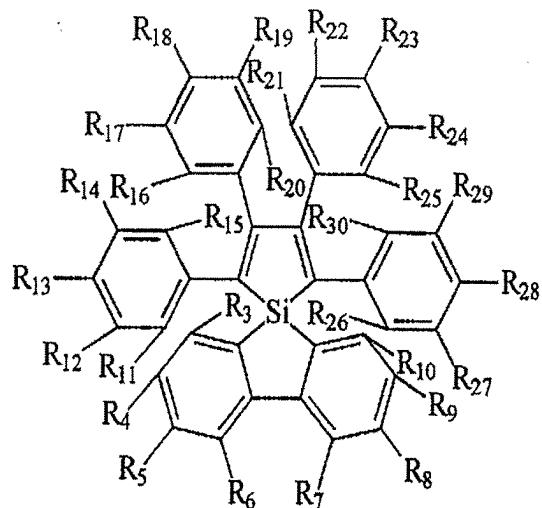
【請求項 1】 下記一般式（１）で表されるシロール誘導体。



(1)

〔式（１）中、R₁とR₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、またはアルケニル基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、Ar₁とAr₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基を示し、R₃～R₁₀は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合していてもよい。〕

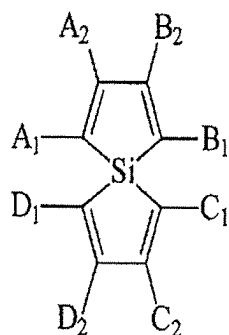
【請求項 2】 下記一般式（２）で表されるシロール誘導体。



(2)

〔式（２）中、R₁₁～R₃₀は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、R₃～R₁₀は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合していてもよい。〕

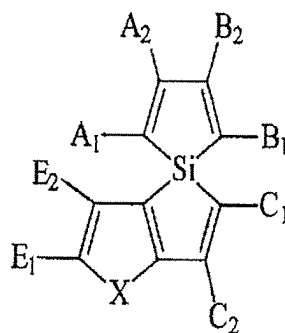
【請求項 3】 下記一般式（３）で表されるシロール誘導体。



(3)

〔式(3)中、 A_1 および A_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 B_1 および B_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 C_1 および C_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 D_1 および D_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成している。〕

【請求項4】下記一般式(4)で表されるシロール誘導体。



(4)

〔式(4)中、 A_1 および A_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 B_1 および B_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 C_1 および C_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 E_1 および E_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 X は、酸素、硫黄もしくはNRを示し、Rは水素、アルキル基もしくはアリール基を示す。〕

【請求項5】請求項1、請求項2、請求項3と請求項4の少なくとも1項記載のシロール誘導体を発光層に用いた有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、電子機能性材料、光機能性材料などへの、広範な応用が期待できるシロール誘導体およびそれを用いた有機電界発光素子に関する。

背景技術

π 電子系有機化合物を光機能材料や電子機能材料に応用しようとする試みは、多種多彩で多くの研究機関で行われている。

これらの中で代表的な π 電子系有機化合物群の1つとして、基本構造にヘテロ5員環構造を持つ1群の π 電子系有機化合物、例えば、チオフェン、ピロールなどが知られている。しかしながら、これらの大部分のヘテロ5員環は電子供与性であるため、その特徴から材料への応用に制限があった。このため、 π 電子系電子受容性の化合物が求められていた。

最近、ヘテロ元素がケイ素である時のシロール環が、電子受容性を示すことが報告され、種々の機能性材料への応用が予測されている。例えば、特開平6-100669号公報と特開平6-166746号公報に導電性ポリマーへの応用を意図した報告が見られる。

また、特開平9-87616号公報、特開平9-194487号公報、日本化学会第70春季年会講演予稿集II、700ページ、2D102、日本化学会第70春季年会講演予稿集II、701ページ、2D103、日本化学会第71秋季年会講演予稿集、32ページ、2P1 α 21及び日本化学会第71秋季年会講演予稿集、32ページ、2P1 α 22等には、シロール誘導体の持つ電子受容性を生かした形で有機EL素子に応用した例が報告されている。これらの中で、幾つかの化合物は適度な電子受容性と電子供与性を持ち、かつ発光性を有するため、発光材料に応用されている。ところが、これらに記載されている化合物には、実用上十分な発光輝度を有するものがなかった。

有機EL素子は、2つの電極に有機化合物を挟んだ構造からなり、用いられる有機化合物には、電荷輸送材料と発光材料がある。低消費電力で高効率な有機EL素子を作成するためには、発光効率の高い発光材料を使う必要がある。ところが、シロール誘導体の発光特性に関する報告は少ない。

例えば、特開平７－１７９４７７号公報と特開平７－３００４８９号公報には、シロール環の２，５位に反応性の置換基を導入し、種々のシロール誘導体を合成する例が示されているが、発光性については記載されていない。

また、ドイツ特許（ＤＥ４４４２０５０）にはスピロシロール誘導体を有機ＥＬ素子に応用した例が記載されているが、それらの化合物の発光特性に関する記載が全くない。また、その構造もジベンゾ誘導体に限定されており、環骨格が非対称な化合物に関しては、その合成法および物性値に関して何も記載されていない。

さらにまた、ジチエノシロール誘導体がケミストリーレターズ（Chemistry Letters, 1998, 1233）に記載されているが、有機ＥＬ素子の発光材料としては非常に性能が乏しく、実用性が低いものであった。

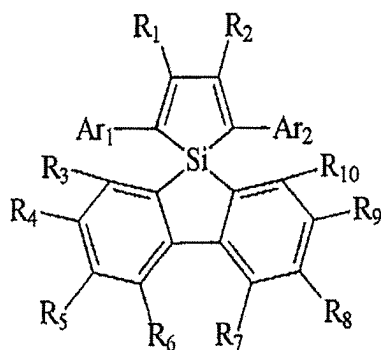
本発明は、前述した従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、新規で発光効率の高いシロール誘導体を提供することと、前記シロール誘導体を用いた有機ＥＬ素子を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、従来の有機ＥＬ素子が有している前述の課題を解決し、種々の機能性材料に繋がる新規なシロール誘導体について、鋭意検討した結果、特定のシロール誘導体を見出し、かつ前記シロール誘導体を用いると高い発光効率を有する有機ＥＬ素子が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記＜１＞、＜２＞、＜３＞、＜４＞と＜５＞項の各構成を有する。

＜１＞ 下記一般式（１）で表されるシロール誘導体の化合物。

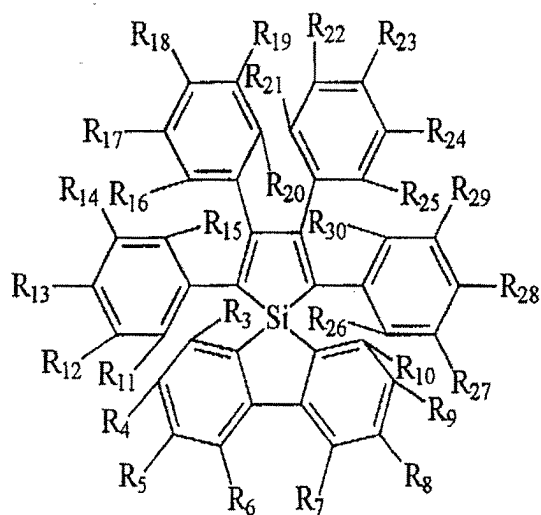


(1)

〔式（１）中、R₁とR₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル

基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、またはアルケニル基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基を示し、 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合していてもよい。]

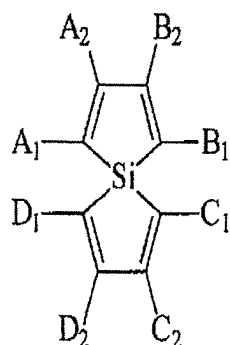
<2> 下記一般式(2)で表されるシロール誘導体の化合物。



(2)

[式(2)中、 R_{11} 、 $\sim R_{30}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、 $R_3 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、各々の末端で互いに結合していてもよい。]

<3> 下記一般式(3)で表されるシロール誘導体の化合物。

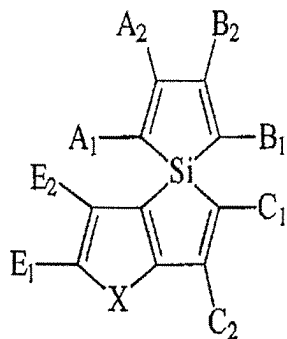


(3)

[式(3)中、 A_1 および A_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 B_1 および B_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 C_1 および C_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成して

り、 D_1 および D_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成している。
]

<4> 下記一般式(4)で表されるシロール誘導体の化合物。



(4)

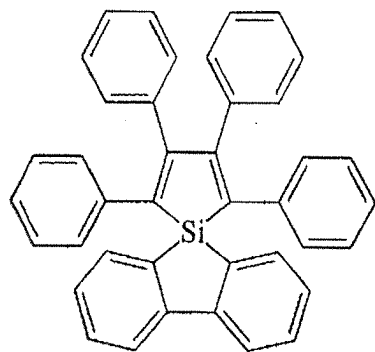
[式(4)中、 A_1 および A_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 B_1 および B_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 C_1 および C_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 E_1 および E_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 X は、酸素、硫黄もしくはNRを示し、Rは水素、アルキル基もしくはアリール基を示す。]

<5> 上記<1>、<2>、<3>と<4>の少なくとも1項記載のシロール誘導体を発光層に用いた有機電界発光素子。

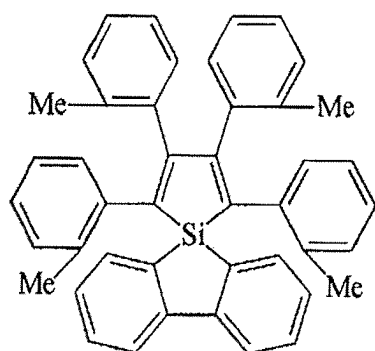
発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

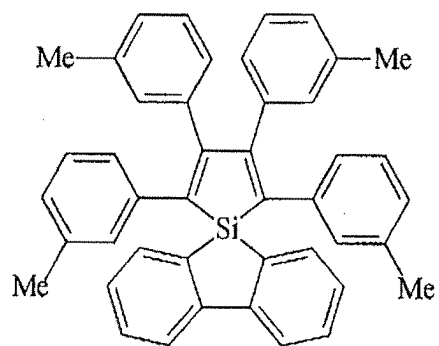
本発明の一般式(1)で表されるシロール誘導体の具体例としては、下記の化学式(5)～(15)で表される化合物を挙げることができる。



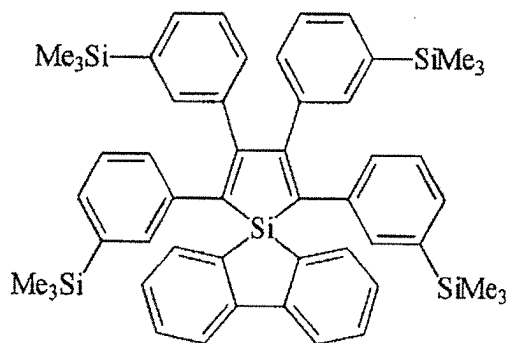
(5)



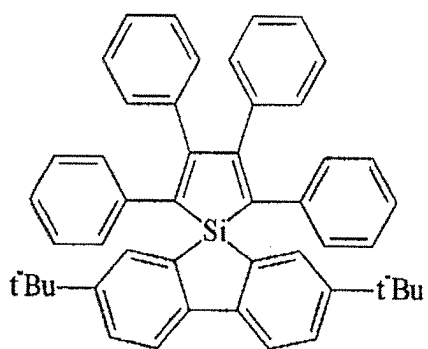
(6)



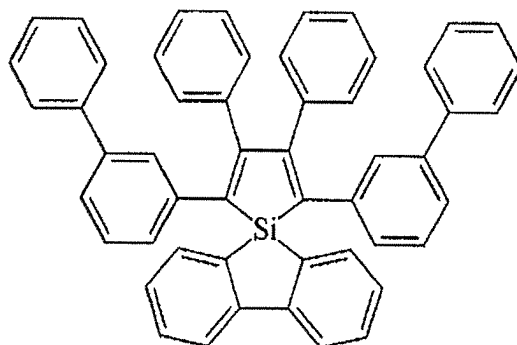
(7)



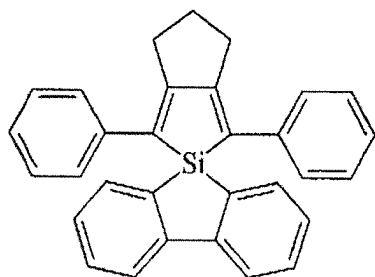
(8)



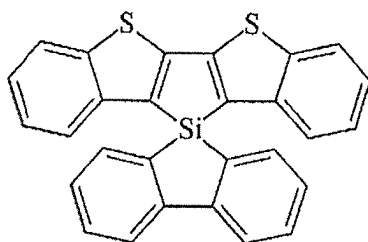
(9)



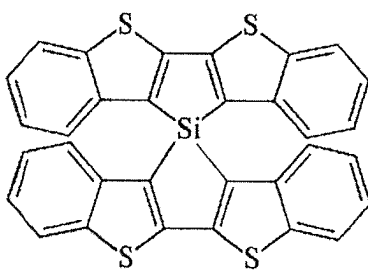
(10)



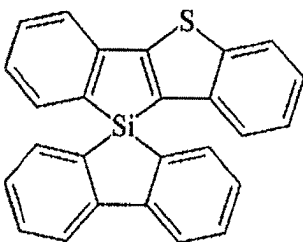
(11)



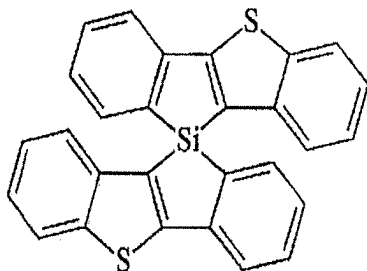
(12)



(13)

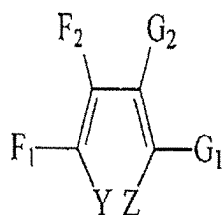


(14)



(15)

本発明のシロール誘導体は、例えば以下の製造法により得ることができる。すなわち、一般式（１６）



(16)

〔式（１６）中、F₂とG₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、またはアルケニル基を示し、各々の末端で互いに結合してもよく、F₁とG₁は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基を示し、F₁およびF₂は、互いに結合して５員環もしくは６員環を形成していても良く、G₁およびG₂は、互いに結合して５員環もしくは６員環を形成していても良く、YとZは、それぞれ独立に、ハロゲン原子を示す。〕

で表されるジエン誘導体に塩基を反応させ、続いてシラン誘導体を反応させることによって本発明のシロール誘導体が得られる。

前記製造法において、用いられる塩基としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム試薬、マグネシウム、マグネシウムブロマイドなどのグリニヤ試薬等があげられる。また、用いられる溶媒としては、これらの塩基に不活性なものなら特に制限はなく、通常、ジエチルエーテルあるいはテトラヒドロフラン（以下、THFという）のようなエーテル系もしくはベンゼン、トルエンなどの芳香族系の溶媒が用いられる。

また、一般式（１７）



(17)

〔式（１７）中、Ar₁とAr₂は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロ環基を示す。〕

で表されるアセチレン誘導体に金属リチウムを反応させ、続いてシラン誘導体を反応させることによって、本発明のシロール誘導体、特に一般式（２）で表され

るシロール誘導体が得られる。用いられる溶媒としては、これらの塩基に不活性なものなら特に制限はなく、通常、ジエチルエーテルあるいはTHFのようなエーテル系溶媒が挙げられる。

また、本発明の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)と一般式(4)で表されるシロール誘導体の製造法において、用いられるシラン誘導体としては、9,9-ジクロロシラフルオレン、2,7-ジ-tert-ブチル-9,9-ジクロロシラフルオレンなどのハロゲン化シラフルオレン類、9,9-ジメトキシシラフルオレンなどのアルコキシシラン類などが挙げられる。

反応は、不活性ガス中で行うことが好ましく、窒素およびアルゴンガスなどが使われる。反応温度は、特に制限はないが、通常、-78℃~120℃程度が好ましい。この反応には、特に反応時間に制限はなく、反応が十分に進行している時点で反応を止めればよい。NMRあるいはクロマトグラフィー等の一般的な分析手段により反応を追跡し、最適の時点で反応の終点を決定すればよい。

さらに、得られた化合物を、通常知られている合成法により変換することによっても本発明の一般式(1)と一般式(2)で表されるシロール誘導体が合成できる。

置換基の導入方法は、シロール環の形成前に導入してもよいし、シロール環形成後に導入してもよい。

このようにして得られた本発明のシロール誘導体に付く置換基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、およびtert-ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基およびスチリル基などのアルケニル基、トリメチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基、トリメトキシシリル基およびトリフェニルシリル基などのシリル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基、トリイル基、ピレニル基、ペリレニル基、アニシル基、ターフェニル基およびフェナンスレニル基などのアリール基、ヒドロフリル基、ヒドロピレニル基、ジオキサニル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、シラ

シクロペンタジエニル基およびピリジル基などのヘテロ環などが挙げられる。

さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していても良い。

本発明のシロール誘導体は、発光材料ばかりでなく、シロール環に由来する電子的性質を利用して、電子機能性材料および光機能性材料などへの広範な応用が期待できる。

本発明の有機EL素子の構造としては、各種の態様があるが、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、上記一般式（１）と一般式（２）で表されるシロール誘導体を含有する有機層を挟持した構造であり、所望に応じて、上記シロール誘導体層に正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料あるいは電子輸送材料などを添加することができる。また、この発光層に他の発光材料を添加することにより、異なる波長の光を発生させたり、発光効率を向上させることができる。

また、これら正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料および電子輸送材料などを正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層および電子輸送層などとしてシロール誘導体を含有する層に積層することもできる。

具体的な構成としては、（１）陽極／本発明のシロール誘導体層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／本発明のシロール誘導体層／陰極、（３）陽極／本発明のシロール誘導体層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／本発明のシロール誘導体層／電子注入層／陰極、（５）陽極／正孔注入層／本発明のシロール誘導体層／電子輸送層／界面層／陰極、（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／本発明のシロール誘導体層／電子注入層／陰極、（７）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／本発明のシロール誘導体層／電子注入層／界面層／陰極などの積層構造を挙げることができる。

これらの場合、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層および界面層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を設けることにより、発光効率を向上させることができる。

本発明の有機EL素子は、上記のいずれの構造であっても、基板に支持されていることが好ましい。基板としては、機械的強度、熱安定性および透明性を有す

るものであればよく、ガラス、透明プラスチックフィルムなどを用いることができる。

本発明の有機EL素子の陽極物質としては、4 eVより大きな仕事関数を有する金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を用いることができる。具体例として、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキサイド（以下、ITOという）、 SnO_2 、 ZnO などの導電性透明材料が挙げられる。

陰極物質としては、4 eVより小さな仕事関数の金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物を使用できる。具体例としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金等があり、混合物としてはアルミニウム／リチウム、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウムなどが挙げられる。

有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、電極の少なくとも一方は光透過率が10%以上とすることが望ましい。電極としてのシート抵抗は数百 Ω/m 以下とするのが好ましい。なお、膜厚は電極材料の性質にもよるが、通常10 nm \sim 1 μm 、好ましくは10 \sim 400 nmの範囲で選定される。このような電極は、上述の電極物質を使用して蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。

界面層としては、陰極からの電子の注入を促進させられるものが好ましく、また陰極への正孔の流れ込みを阻止するものが好ましく、陰極に用いられる材料との相性によって選択される。具体例としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどが挙げられる。

本発明の有機EL素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料などの使用材料としては、好ましくは T_g が80 $^{\circ}\text{C}$ 以上のもの、より好ましくは T_g が100 $^{\circ}\text{C}$ 以上のものである。

本発明の有機EL素子に使用される他の正孔注入材料および正孔輸送材料については、光導電材料において、正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

例えば、カルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバ

ゾールなど)、トリアリールアミン誘導体(TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニル(以下、NPDと略記する)、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー・ケミカル・コミュニケーション第2175ページ1996年に記載されている化合物、特開昭57-144558号公報、特開昭61-62038号公報、特開昭61-124949号公報、特開昭61-134354号公報、特開昭61-134355号公報、特開昭61-112164号公報、特開平4-308688号公報、特開平6-312979号公報、特開平6-267658号公報、特開平7-90256号公報、特開平7-97355号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、特開平8-100172号公報および特開平8-48656号公報に記載されている化合物、アドバンスド・マテリアル第6巻第677ページ1994年に記載されているスターバーストアミン誘導体など)、スチルベン誘導体(日本化学会第72春季年会講演予稿集(II)、1392ページ、2PB098に記載のものなど)、フタロシアニン誘導体(無金属、銅フタロシアニンなど)、ポリシランなどがあげられる。

なお、本発明の有機EL素子における正孔注入層および正孔輸送層は、前記の化合物の一種以上を含有する一つの層若しくは複数の層で構成されてもよいし、また、異種の化合物を含有する複数の層を積層したものであってもよい。

本発明の有機EL素子に使用される他の電子注入材料および電子輸送材料については特に制限はなく、光導電材料において、電子伝達化合物として従来から慣用されているもの、有機EL素子の電子注入層および電子輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

かかる電子伝達化合物の好ましい例として、ジフェニルキノン誘導体(電子写真学会誌、30, 3(1991)などに記載のもの)、ペリレン誘導体(J. Appl. Phys., 27, 269(1988)などに記載のもの)や、オキ

サジアゾール誘導体（前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L 713 (1988)、アブライド・フィジックス・レター (Appl. Phys. Lett.), 55, 1489 (1989) などに記載のもの）、チオフェン誘導体（特開平4-212286号公報などに記載のもの）、トリアゾール誘導体（Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917 (1993) などに記載のもの）、チアジアゾール誘導体（第43回高分子学会予稿集、(III) P1a007などに記載のもの）、オキシシン誘導体の金属錯体（電子情報通信学会技術研究報告、92 (311), 43 (1992) などに記載のもの）、キノキサリン誘導体のポリマー（Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250 (1994) などに記載のもの）、フェナントロリン誘導体（第43回高分子討論会予稿集、14J07などに記載のもの）などを挙げるができる。

本発明の有機EL素子の発光層に用いる他の発光材料としては、高分子学会編「高分子機能材料シリーズ」光機能材料、共立出版（1991）、P236に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。

具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クォーターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1, 4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（4-メチルスチリル）ベンゼン、1, 4-ビス（4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、1, 4-ビス（5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、2, 5-ビス（5-タシャリーブチル-2-ペンズオキサゾリル）チオフェン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 6-ジフェニル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭63-264692号公報記載のオキシシン誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料およびペリレン染料、独国特許2534713号公報に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、1146 (1993) に記載の

スチルベン誘導体、特開平 7-278537 号公報記載のスピロ化合物および特開平 4-363891 号公報記載のオキサジアゾール系化合物などが好ましい。

本発明の有機 EL 素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料を蒸着法、スピンコート法およびキャスト法などの公知の方法で薄膜とすることにより、形成することができる。

このようにして形成された各層の膜厚については特に制限はなく、素材の性質に応じて適宜選定することができるが、通常 2 nm ~ 5000 nm の範囲で選定される。

蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、シロール誘導体の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造及び会合構造などにより異なるが、一般に、ボート加熱温度 50 ~ 400 °C、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度 0.01 ~ 50 nm/秒、基板温度 -150 ~ +300 °C、膜厚 5 nm ~ 5 μm の範囲で適宜選定することが望ましい。

次に、本発明の一般式 (1) と一般式 (2) で表されるシロール誘導体を用いた有機 EL 素子を作製する方法の一例として、前述の陽極/シロール誘導体層/陰極からなる有機 EL 素子の作製法について説明する。適当な基板上に、陽極用物質からなる薄膜を、1 μm 以下、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲の膜厚になるように、蒸着法により形成させて陽極を作製した後、この陽極上にシロール誘導体の薄膜を形成させて発光層とし、この発光層の上に陰極用物質からなる薄膜を蒸着法により、1 μm 以下の膜厚になるよう形成させて陰極とすることにより、目的の有機 EL 素子が得られる。

なお、上述の有機 EL 素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

このようにして得られた有機 EL 素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を +、陰極を一の極性として印加すれば良く、電圧 2 ~ 40 V 程度を印加すると、透明又は半透明の電極側（陽極又は陰極、及び両方）より発光が観測できる。

また、この有機 EL 素子は、交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

実施例

以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

<化学式 (5) で表される化合物の合成>

アルゴン気流下、ジフェニルアセチレン 2.139 g の 10 ml エーテル溶液に、リチウム 83 mg を加えた。7 時間攪拌後、THF 16 ml を加え、その後、9,9-ジクロロシラフルオレン 1.507 g の 14 ml THF 溶液を滴下した。室温で 16 時間攪拌後、水 20 ml を添加した。これにトルエンを 100 ml 加え有機層に抽出した。さらに、分離した水層にトルエン 50 ml を加え、再度有機層に抽出後、両有機層を集め硫酸マグネシウムにて乾燥し、低沸点物を減圧下に除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘプタン／トルエン）にて精製後、ヘプタン 40 ml とトルエン 10 ml の混合溶媒から再結晶し、1.12 g の目的物を得た。収率は 35% であった。この化合物は、固体状態で緑色の蛍光を発した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 6.67–6.69 (m, 4H), 6.82–6.86 (m, 6H), 6.91–6.94 (m, 4H), 7.05–7.08 (m, 6H), 7.27 (dd, 2H), 7.46 (dt, 2H), 7.77 (bd, 2H), 7.85 (d, 2H).

実施例 2

<化学式 (6) で表される化合物の合成>

実施例 1 で用いたジフェニルアセチレンをビス (2-メチルフェニル) アセチレンに代えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2.0 (s, 6H), 2.04 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.30 (s, 6H), 6.7–7.9 (m, 48H)

メソ体とラセミ体の混合で得られた。

実施例 3

<化学式 (7) で表される化合物の合成>

実施例 1 で用いたジフェニルアセチレンをビス (3-メチルフェニル) アセチ

レンに代えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で合成した。

実施例 4

<化学式 (8) で表される化合物の合成>

実施例 1 で用いたジフェニルアセチレンをビス (3-トリメチルシリルフェニル) アセチレンに代えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で合成した。

実施例 5

<化学式 (9) で表される化合物の合成>

実施例 1 で用いた 9, 9-ジクロロシラフルオレンを 2, 7-ジターシャリーブチル-9, 9-ジクロロシラフルオレンに代えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で合成した。

実施例 6

<化学式 (10) で表される化合物の合成>

アルゴン気流下、-78℃で 2, 3-ジフェニル-1, 4-ジヨード-1, 4-ジ (メタビフェニル) ブタジエン 3.81 g の 30 ml THF 溶液に、n-ブチルリチウムの 1.6 mol/l ヘキサン溶液を 3.4 ml 加えた。30 分攪拌後、9, 9-ジクロロシラフルオレン 1.256 g の 14 ml THF 溶液を滴下した。その後、室温にまで戻し、16 時間攪拌後、水 50 ml を添加した。これにトルエンを 100 ml 加え有機層に抽出した。さらに、分離した水層にトルエン 50 ml を加え、再度有機層に抽出後、両有機層を集め硫酸マグネシウムにて乾燥し、低沸点物を減圧下に除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘプタン/トルエン) にて精製後、ヘプタンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶し、0.989 g の目的物を得た。収率は 28% であった。

実施例 7

<化学式 (11) で表される化合物の合成>

実施例 6 で用いた 2, 3-ジフェニル-1, 4-ジヨード-1, 4-ジ (メタビフェニル) ブタジエンを 1, 4-ジヨード-1, 4-ジフェニルブタジエンに代えた以外は、実施例 6 に準ずる方法で合成した。

実施例 8

<化学式 (12) で表される化合物の合成>

実施例6で用いた2,3-ジフェニル-1,4-ジオード-1,4-ジ(メタビフェニル)ブタジエンを3,3'-ジプロモ-2,2'-ビベンゾチオフェンに代えた以外は、実施例6に準ずる方法で合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta=7.1-7.3$ (m, 8H), $7.4-7.6$ (m, 4H), $7.8-7.9$ (m, 2H), 8.02 (d, 2H).

実施例9

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さに蒸着したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジン(以下NPDと略記する)を入れた石英のつぼ、実施例1で合成された化学式(3)で表される化合物を入れた石英のつぼ、1,1-ジメチル-2,5-ビス[2-(2-ピリジル)ピリジル]-3,4-ジフェニルシラシクロペンタジエン(以下、PPPYという)を入れた石英のつぼ、マグネシウムを入れたグラファイト製のるつぼ、および銀を入れたグラファイト製のるつぼを装着した。

真空槽を 1×10^{-3} Paまで減圧し、NPD入りのるつぼを加熱して、膜厚50nmになるようにNPDを蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、実施例1で合成された化合物入りのるつぼを加熱して、膜厚15nmになるように蒸着して発光層を形成し、次いで、PPPY入りのるつぼを加熱して、膜厚35nmになるようにPPPYを蒸着して電子輸送層を形成した。蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧し、グラファイト製のるつぼを加熱して、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時に銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着し、有機層の上に150nmのマグネシウムと銀の合金電極を形成することにより、有機EL素子を得た。

ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度約 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 、波長514nmの緑色の発光を得た。

実施例10

実施例 9 で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニルベンジジン（以下 NPD と略記する）をいれた石英るつぼ、実施例 8 で合成された化学式（12）で表される化合物を入れた石英るつぼ、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス〔2-（2-ピリジル）ピリジル〕-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン（以下、PPPY という）を入れた石英るつぼ、マグネシウムを入れたグラファイト製のるつぼ、および銀を入れたグラファイト製のるつぼを装着した。

真空槽を 1×10^{-3} Pa まで減圧し、NPD 入りのるつぼを加熱して、膜厚 50 nm になるように NPD を蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、実施例 8 で合成された化合物入りのるつぼを加熱して、膜厚 15 nm になるように蒸着して発光層を形成し、次いで、PPPY 入りのるつぼを加熱して、膜厚 35 nm になるように PPPY を蒸着して電子輸送層を形成した。蒸着速度は 0.1 ~ 0.2 nm/秒であった。

その後真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧し、グラファイト製のるつぼを加熱して、マグネシウムを 1.2 ~ 2.4 nm/秒の蒸着速度で、同時に銀を 0.1 ~ 0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、有機層の上に 150 nm のマグネシウムと銀の合金電極を形成することにより、有機 EL 素子を得た。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 6 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度約 100 cd/m^2 、波長 496 nm の青色の発光を得た。

比較例 1

実施例 1 で合成された化学式（3）で表される化合物をトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムに代えた以外は、実施例 8 に準ずる方法で素子を作成した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約 1 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度約 20 cd/m^2 、波長 522 nm の緑色の発光を得た。

実施例 8 に比べて、発光輝度が約 1/5 に低下した。

比較例 2

実施例 1 で合成された化学式 (3) で表される化合物を 9, 9' - シラスピロ
ビフルオレンに代えた以外は実施例 8 に準ずる方法で素子を作成した。

I TO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印
加すると、約 1 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度約 5 cd/m^2 、波長 425 nm
の紫色の発光を得た。この発光は、9, 9' - シラスピロビフルオレンからで
はなく、NPD からのものであった。

実施例 8 に比べて、発光輝度が約 $1/20$ に低下した。

比較例 3

実施例 1 で合成された化学式 (3) で表される化合物を 1-アリル-1, 2,
3, 4, 5-ペンタフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は実施例 8 に
準ずる方法で素子を作成した。

I TO 電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印
加すると、約 1 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度約 6 cd/m^2 、波長 503 nm
の緑色の発光を得た。

実施例 8 に比べて、発光輝度が約 $1/17$ に低下した。

実施例 11

実施例 9 で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し N, N' -
ジナフチル-N, N' -ジフェニルベンジジン (以下 NPD と略記する) をいれ
た石英るつぼ、実施例 8 で合成された化学式 (12) で表される化合物を入れた
石英るつぼ、9, 9-スピロビシラフルオレンを入れた石英るつぼ、1, 1-ジ
メチル-2, 5-ビス [2- (2-ピリジル) ピリジル] -3, 4-ジフェニル
シラシクロペンタジエン (以下、PYPY という) を入れた石英るつぼ、マグネ
シウムを入れたグラファイト製のるつぼ、および銀を入れたグラファイト製のる
つぼを装着した。

真空槽を $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで減圧し、NPD 入りのるつぼを加熱して、膜厚
 50 nm になるように NPD を蒸着して正孔輸送層を形成し、次いで、実施例 8
で合成された化合物入りのるつぼおよび 9, 9-スピロビシラフルオレンを入
れた石英るつぼを同時に加熱して、膜厚 15 nm になるように蒸着して発光層を形
成し、次いで、PYPY 入りのるつぼを加熱して、膜厚 35 nm になるように P

YPYを蒸着して電子輸送層を形成した。発光層の化合物の割合は、発光層の形成時の蒸着速度で制御した。実施例8で合成された化学式(12)で表される化合物が2重量%入っている。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧し、グラファイト製のるつぼを加熱して、マグネシウムを1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度で、同時に銀を0.1~0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着し、有機層の上に150 nmのマグネシウムと銀の合金電極を形成することにより、有機EL素子を得た。

ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の合金電極を陰極として、直流電圧を印加すると、約5 mA/cm²の電流が流れ、輝度約100 cd/m²、波長470 nmの青色の化学式(12)で表される化合物に由来する発光を得た。

産業上の利用の可能性

本発明のシロール誘導体は、発光効率が高いために、有機EL素子の発光材料として適している。また、電子写真、非線形光学材料および導電性材料などの光電子機能材料としても有用である。また、本発明の有機EL素子は、発光効率の高い発光材料を使用しているために、これを用いた場合、低消費電力で長寿命なディスプレイが作成できる。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年1月20日(2000. 1. 20)

【手続補正1】

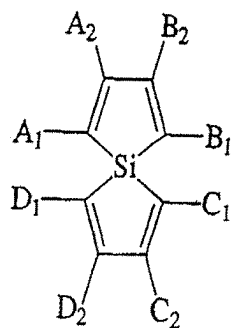
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】(補正後)下記一般式(3)で表されるシロール誘導体。



(3)

[式(3)中、 A_1 および A_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 B_1 および B_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 C_1 および C_2 は、互いに結合して5員環もしくは6員環を形成しており、 D_1 および D_2 は、互いに結合してヘテロ5員環もしくはヘテロ6員環を形成している。]

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 99/03671
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07F7/08, C09K11/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C07F7/08, C09K11/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO, 96/17035, A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 6. 6月. 1996 (06. 06. 96) &EP, 793699, A1 &JP, 10-509996, A	3, 5 1, 2, 4
X A	JP, 9-194487, A (チッソ株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) &EP, 754691, A2 &JP, 9-87616, A	3, 5 1, 2, 4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06. 10. 99	国際調査報告の発送日 19. 10. 99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司	4H 9049
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。